

Lars Helmlinger

Untersuchungen zur werkstofflichen
Aufbereitung von Post-Consumer-
Kunststoffabfällen und Entwicklung
eines neuen Aufbereitungsverfahrens

Untersuchungen zur werkstofflichen Aufbereitung von
Post-Consumer-Kunststoffabfällen und
Entwicklung eines neuen Aufbereitungsverfahrens

zur Erlangung des akademischen Grades
DOKTOR DER INGENIEURWISSENSCHAFTEN (Dr.-Ing.)
der Fakultät für Maschinenbau
der Universität Paderborn

genehmigte
DISSERTATION

von
M. Sc., Lars Helmlinger
aus *Mainz*

Tag des Kolloquiums: 09. Dezember 2022
Referent: Prof. Dr.-Ing. Volker Schöppner
Korreferent: Prof. Dr.-Ing. Martin Bastian

Berichte aus der Verfahrenstechnik

Lars Helmlinger

**Untersuchungen zur werkstofflichen Aufbereitung
von Post-Consumer-Kunststoffabfällen und Entwick-
lung eines neuen Aufbereitungsverfahrens**

D 466 (Diss. Universität Paderborn)

Shaker Verlag
Düren 2023

Bibliografische Information der Deutschen Nationalbibliothek

Die Deutsche Nationalbibliothek verzeichnet diese Publikation in der Deutschen Nationalbibliografie; detaillierte bibliografische Daten sind im Internet über <http://dnb.d-nb.de> abrufbar.

Zugl.: Paderborn, Univ., Diss., 2022

Copyright Shaker Verlag 2023

Alle Rechte, auch das des auszugsweisen Nachdruckes, der auszugsweisen oder vollständigen Wiedergabe, der Speicherung in Datenverarbeitungsanlagen und der Übersetzung, vorbehalten.

Printed in Germany.

ISBN 978-3-8440-8958-5

ISSN 0945-1021

Shaker Verlag GmbH • Am Langen Graben 15a • 52353 Düren

Telefon: 02421 / 99 0 11 - 0 • Telefax: 02421 / 99 0 11 - 9

Internet: www.shaker.de • E-Mail: info@shaker.de

Danksagung

Die vorliegende Arbeit entstand während meiner Tätigkeit als wissenschaftlicher Mitarbeiter am SKZ - Das Kunststoff-Zentrum in den Jahren 2018 – 2022.

Besonderer Dank gilt Herrn Prof. Dr.-Ing. Volker Schöppner, Leiter der Kunststoffverarbeitung am Institut für Kunststofftechnik (KTP) an der Universität Paderborn, für die Möglichkeit zur externen Promotion und die hervorragende Betreuung.

Herrn Prof. Dr.-Ing. Martin Bastian, Institutsdirektor des SKZ - Das Kunststoff-Zentrum, danke ich für die Übernahme des Korreferates, die kritische Durchsicht der Dissertationsschrift und die wertvollen Anregungen.

Danken möchte ich auch allen Vorgesetzten, Kollegen und Studenten am SKZ, die mich auf meinem Weg begleitet und in vielfältiger Weise unterstützt haben. Frau Dr.-Ing. Marieluise Lang danke ich insbesondere für zahlreiche fachliche Diskussionen sowie für die Unterstützung bei der Anfertigung dieser Arbeit. Herrn Dr.-Ing. Johannes Rudloff möchte ich für den fachlichen Input und für die Schaffung der notwendigen Freiräume zur Erstellung dieser Arbeit danken. Besonderer Dank gilt auch Kersten Kurda, der mir in langen Gesprächen ein geduldiger Sparringspartner für neue Ideen war und mich bei der Umsetzung der Anlagentechnik im Technikum unterstützt hat. Nicht zuletzt gilt mein Dank auch Philipp Köhler und Stefan Žuljević sowie meiner Masterandin und späteren Kollegin Rebecca Wolff für unzählige Versuchspunkte, Messungen und Auswertungen.

Meinen Eltern Jürgen und Eva Helmlinger möchte ich von Herzen dafür danken, dass Sie immer an mich geglaubt haben. Nur durch all die gebotenen Möglichkeiten und Freiheiten sowie ihren Rückhalt konnte ich dieses Ziel erreichen.

Meiner großen Liebe Bettina Kriegl danke ich für all das Verständnis in stressigen Zeiten, an langen Arbeitstagen und kurzen Wochenenden. Danke für ein offenes Ohr bei fachfremden Themen und für lange und tiefgründige Diskussionen, die mich immer weitergebracht haben. Danke für deine Liebe.

Der letzte Dank gilt meinem Großvater Dr. rer. nat. Horst Pennewiß. Er hat mir die Faszination und die Begeisterung für die Naturwissenschaften von Kind auf vorgelebt und mich auf meinem Weg stets unterstützt und inspiriert. Diese Arbeit ist ihm gewidmet.

Lars Helmlinger

Würzburg, im Dezember 2022

Kurzfassung

Das erfolgreiche Aufbereiten von Kunststoffabfällen erfordert Kenntnis über material- und prozessbedingte Einflussfaktoren auf die Rezyklatqualität. Ein entscheidendes Merkmal sind im Rezyklat verbleibende niedermolekulare Stoffe. Neben den Materialeigenschaften können diese auch den Geruch negativ beeinflussen.

In dieser Arbeit wird das Molecular Washing als neues Aufbereitungsverfahren entwickelt. Auf einer Kaskade aus zwei gleichläufigen Doppelschneckenextrudern wird ein Fluid eingespritzt und entgast. Entscheidend ist die Kontaktzeit zwischen Fluid und Schmelze, damit niedermolekulare Stoffe in das Schleppmittel diffundieren können. Dies führt zu niedrigeren Restgehalten im Rezyklat als mit gängigen Methoden.

Eine genaue Analyse der Störstoffe sowie das Festlegen der Methodik zur Bewertung der Aufbereitungsprozesse bilden im ersten Teil die Grundlage für die folgenden Untersuchungen und die Verfahrensentwicklung.

Im nächsten Schritt werden die Haupteffekte auf die Qualität bei konventioneller Aufbereitung mittels Vakuum- und Schleppmittelentgasung systematisch untersucht und die verfahrenstechnischen Grenzen herausgearbeitet und diskutiert.

Die Entwicklung des Molecular Washings erfolgt im letzten Teil. Die ideale Verweilzeit des Fluids wird über ein Modell berechnet und die Verfahrenstechnik entsprechend abgeleitet. Es folgen Prozessuntersuchungen in verschiedenen Auslegungsvarianten, eine Bewertung gegenüber den konventionellen Methoden sowie weitere Optimierungsansätze.

Abstract

Successful recycling of plastic waste requires knowledge of material and process-related factors influencing recycle quality. Low-molecular substances remaining in the recycle are a decisive quality feature. Besides material properties, these volatiles can also have a negative influence on odor.

In this work, Molecular Washing is developed as a new treatment process for plastic waste. A fluid is injected and degassed on a cascade of two co-rotating twin screw extruders. The decisive factor here is the contact time between the fluid and the melt, so that low-molecular substances can diffuse into the entraining agent. This leads to lower residual contents in the recycle than with conventional methods.

An exact analysis of the volatile substances as well as the determination of the methodology for the evaluation of the treatment processes, form in the first part the basis for the following investigations and the process development.

In the next step, the main effects on quality by conventional processing i.e., vacuum degassing and entraining agent degassing are systematically investigated, and process limitations are worked out and discussed.

The last part deals with the development of Molecular Washing. Using a model, the ideal residence time of the fluid is calculated, and the process layout is derived accordingly. This is followed by process investigations in various design variants, an evaluation against conventional methods, and further optimization approaches.

| | | |
|----------|--|-----------|
| 1 | Einleitung | 1 |
| 1.1 | Motivation..... | 1 |
| 1.2 | Zielsetzung und Struktur der Arbeit | 2 |
| 2 | Stand der Technik und theoretische Grundlagen | 6 |
| 2.1 | Verwertung von Kunststoffabfall | 6 |
| 2.1.1 | Werkstoffliches Recycling..... | 7 |
| 2.1.2 | Volatile Komponenten als Störstoffe..... | 10 |
| 2.2 | Entgasen von Polymerschmelzen | 12 |
| 2.2.1 | Einteilung von Entgasungsprozessen..... | 13 |
| 2.2.2 | Entgasen mit Schleppmittel | 16 |
| 2.2.3 | Aufbereiten von Kunststoffabfällen auf dem DSE | 20 |
| 2.3 | Diffusion im Extruder | 25 |
| 2.3.1 | Instationäre Diffusion in eine Fluidblase..... | 27 |
| 2.3.2 | Abschätzen der Tropfengröße der Einspritzung | 28 |
| 2.3.3 | Berechnung der Diffusionskoeffizienten | 30 |
| 2.4 | Forschungslücken im Bereich der mechanischen Kunststoffaufbereitung..... | 32 |
| 3 | Materialien und Methoden | 33 |
| 3.1 | Verwendete Polymere und Fluide..... | 33 |
| 3.1.1 | Polyolefin-Regrenulat | 33 |
| 3.1.2 | Neuware-Typen | 35 |
| 3.1.3 | Fluide für Aufbereitungsversuche | 35 |
| 3.2 | Doppelschneckenextruder und Peripherie | 35 |
| 3.3 | Materialanalysen | 37 |
| 3.3.1 | Allgemeine Methoden..... | 37 |
| 3.3.2 | Qualitätsbestimmung des Rezyklats | 38 |
| 4 | Identifikation der Störstoffe im PO-Granulat | 41 |
| 4.1 | Kondensatbildung bei der Aufbereitung | 41 |
| 4.2 | Ableich der Kondensate und Bewertung der Materialqualität | 45 |
| 4.3 | Ausgangsqualität des Rezyklats und Materialkonstanz..... | 47 |
| 5 | Untersuchung des Schleppmittelprozesses für PO-Regrenulat | 50 |
| 5.1 | Berechnung der theoretischen Gleichgewichtskonzentrationen | 50 |
| 5.2 | Vorversuche auf ZSE 18 HPe..... | 52 |
| 5.2.1 | Verfahrenskonfiguration ZSE 18 HPe..... | 52 |

| | | |
|-----------|---|------------|
| 5.2.2 | Auswahl der Fluide | 54 |
| 5.2.3 | Schleppmittelversuche bis 5 % Massenanteil | 55 |
| 5.3 | Prozessuntersuchung mittels DOE | 58 |
| 5.3.1 | Verfahrenskonfiguration ZSE 27 MAXX | 59 |
| 5.3.2 | Vollfaktorieller Versuchsplan zur Entgasung auf dem DSE | 60 |
| 5.3.3 | Auswertung des 2 ⁴ -Versuchsplans zur Entgasung | 60 |
| 5.3.4 | Vollfaktorieller Versuchsplan zur Schleppmittelentgasung auf dem DSE | 63 |
| 5.3.5 | Auswertung des 2 ⁶ -Versuchsplans zur Schleppmittelentgasung | 64 |
| 5.3.6 | Ergänzende Analysen und Limitationen der Prozessoptimierung | 66 |
| 5.4 | Einfluss der Schleppmittelkonzentration | 69 |
| 5.5 | Einfluss der Inputqualität auf den Schleppmittelprozess | 73 |
| 6 | Entwicklung des Molecular Washings auf der DSE-Kaskade..... | 80 |
| 6.1 | Berechnung der minimalen Verweilzeit für das Molecular Washing | 81 |
| 6.2 | Verfahrenstechnische Umsetzung des Molecular Washings | 87 |
| 6.3 | Vorversuche und Evaluierung des Prozessfensters | 91 |
| 6.3.1 | Verfahrenskonfigurationen der beiden ZSK 26 | 92 |
| 6.3.2 | Druckverbrauch der Übergabe und Prozessverhalten mit Wasser | 94 |
| 6.3.3 | Abstecken des Prozessfensters für das Molecular Washing | 98 |
| 6.4 | Prozessuntersuchungen zum Molecular Washing | 104 |
| 6.4.1 | Verfahrenskonfigurationen der beiden ZSK 26 | 104 |
| 6.4.2 | Molecular Washing von PO | 106 |
| 6.4.3 | Molecular Washing von PO-Neuware-Blends | 111 |
| 6.4.4 | Weiterführende Untersuchungen mit Dispergierhilfsmittel | 115 |
| 6.5 | Wissenschaftlich-technische Einordnung des Molecular Washings | 118 |
| 7 | Zusammenfassung und Ausblick..... | 121 |
| 8 | Literaturverzeichnis | 124 |
| 9 | Abbildungsverzeichnis..... | 132 |
| 10 | Anhang..... | 138 |
| | Anhang A: Materialdaten | 138 |
| | Anhang B: Berechnungen | 139 |
| | Anhang C: Ergebnisse | 152 |
| 11 | Erklärung zur Zitation von Inhalten aus studentischen Arbeiten | 159 |
| 12 | Lebenslauf M. Sc. Lars Helmlinger | 160 |

| | | | |
|---------|--|-------|---------------------------------------|
| ABS | <i>Acrylnitril-Butadien-Styrol-Copolymer</i> | PC | <i>Polycarbonat</i> |
| DOE | <i>Design of Experiment (Statistische Versuchsplanung)</i> | PCA | <i>Post-Consumer-Abfall</i> |
| DSC | <i>Dynamische Differenzkalorimetrie</i> | PE | <i>Polyethylen</i> |
| DSE | <i>Gleichlaufender Doppelschneckenextruder</i> | PE-HD | <i>High-density polyethylene</i> |
| EVA | <i>Ethylen-Vinylacetat-Copolymer</i> | PE-LD | <i>Low-density polyethylene</i> |
| FID | <i>Flammenionisationsdetektor</i> | PET | <i>Polyethylenterephthalat</i> |
| FTIR | <i>Fourier-Transform-Infrarotspektroskopie</i> | PMMA | <i>Polymethylmethacrylat</i> |
| GC | <i>Gaschromatographie</i> | PO | <i>Polyolefin</i> |
| IK | <i>Industrievereinigung Kunststoffverpackungen e. V.</i> | PP | <i>Polypropylen</i> |
| MFR/MFI | <i>Melt-Flow-Rate/Melt-Flow-Index</i> | ppm | <i>Parts per million</i> |
| MS | <i>Massenspektrometrie</i> | PS | <i>Polystyrol</i> |
| | | SEI | <i>Spezifischer Energieeintrag</i> |
| | | TGA | <i>Thermogravimetrische Analyse</i> |
| | | VDA | <i>Verband der Automobilindustrie</i> |
| | | VOC | <i>Volatile organic compounds</i> |
| | | ZS-EG | <i>Zweiwellige Seitenentgasung</i> |